

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

E P 04/12117



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

RECEIVED	
11 NOV 2004	
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 50 817.1
Anmeldetag: 29. Oktober 2003
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-
biphenylen
IPC: C 07 C 37/11

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom

5 aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend

10 a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus

b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente

c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten

Styrolerivats oder deren Gemische,

wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu

15 100 % addieren,

durchführt.

2. Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom

20 aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend

25 a) 0 bis weniger als 100 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus

b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente

c) 0 bis weniger als 100 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach unge-

sättigten Styrolerivats oder deren Gemische

30 d) 0 bis 100 Gew.-% mindestens eines N-Vinylamids einer aliphatischen Car-
bonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der ge-
nannten Amidgruppe erhaltene Monomere

e) 0 bis 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester,
Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der
genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere
mit der Maßgabe, dass

der Gehalt an Verbindung d) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder

der Gehalt an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder

35 der Gehalt sowohl an Verbindung d), als auch an Verbindung e) mehr als
0 Gew.-% beträgt,

wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b), c), d) und

40 e) zu 100 % addieren,

durchführt.

2

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von 15°C bis 50°C durchführt.
 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Peroxid ein anorganisches Peroxid einsetzt.
 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Peroxid ein Persulfat-Anion einsetzt.
 - 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man das Persulfat-Anion in Gegenwart eines Ammonium-, Natrium- oder Kalium-Kations einsetzt.
 - 15 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man die Umsetzung in Gegenwart von als Katalysator geeigneten Mengen an Eisen oder einer Eisen-Verbindung durchführt.
 - 20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man als Phenol 2,4-Dimethylphenol einsetzt unter Erhalt von 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-Tetramethylbiphenyl als 2,2'-Dihydroxy-biphenyl.
 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als Vinylheterocyclus mindestens ein N-Vinylactam oder mindestens ein N-Vinylamidin oder deren Gemische einsetzt.
 - 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man als N-Vinylactam N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Gemische einsetzt.
 11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man als N-Vinylamidin N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol oder deren Gemische einsetzt.
 - 30 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 11, wobei man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend
 - a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon als Vinylheterocyclus
 - b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
 - c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,
- wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addieren,
40 einsetzt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 11, wobei man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend

- 5 d) 100 Gew.-% mindestens eines N-Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere der Formel $H_2C=CR^2NR^3C(O)R^1$, wobei R¹, R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁₋₂₀-Alkyl, -Aryl oder -Alkylaryl bedeuten,

10 einsetzt.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 11, wobei man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend

- 15 e) 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere

einsetzt.

20 15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man als N-Vinylamid N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, acyclische Amidine oder deren Gemische einsetzt.

25 16. Verfahren nach Anspruch 14, wobei man als Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere Acrylsäure, Acrylamid, Acrylsäure-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Alkaliacrylat, Erdalkaliacrylat, Methacrylsäure, Methacrylamid, N-Isopropylmethacrylamid, Methacrylsäure-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Alkalimethacrylat, Erdalkalimethacrylat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleimid, Maleinsäure-mono-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Maleinsäure-di-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Monoalkalimaleat, Dialkalimaleat, Fumarsäure, Fumarsäuremonoacid, Fumarsäurediamid, Fumarsäure-mono-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Fumarsäure-di-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Monoalkalifumarat, Dialkalifumarat oder deren Gemische einsetzt.

30 17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 16 oder 2 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die

35 40 a) ein thermoplastisches Polymer und

- 5 β) in Wasser unlösliche Polymere aus Vinylheterocyclen oder N-Vinylamiden, wobei die N-Vinylamid-Polymeren teilweise oder vollständig zu Aminen hydrolysiert sein können,
enthält.

10 18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die
enthält.
i) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers, und
ii) 5 bis 95 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons

15 enthält.

20 19. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die
enthält.
i) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers, und
iii) 5 bis 95 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polymers, enthält.

25 20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 16 oder 2 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die
enthält.
ii) 5 bis 95 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons, und
iii) 5 bis 95 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polymers, enthält.

30 21. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3 bis 16 oder 2 bis 16, wobei man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durchführt, die
enthält.
i) 2 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers,
ii) 2 bis 95 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons, und

5

- iii) 2 bis 95 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polymers, enthält,
- 5 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten i), ii) und iii) zu 100 % addieren.

Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-biphenylen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxybiphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C.

10 2,2'-Dihydroxy-biphenyle, wie 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethyl-biphenyl, können bekanntermaßen für die Herstellung von Bidentat-Phosphit-, Bidentat-Phosphonit- und Bidentat-Phosphinit-Liganden eingesetzt werden.

15 Bekanntermaßen können 2,2'-Dihydroxy-biphenyle durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C hergestellt werden.

20 So beschreibt US 6,077,979 die Herstellung von 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl durch oxidative Kupplung von zwei Molekülen 2,4-Dimethylphenol mittels Persulfat und katalytische aktiven Mengen an Eisen oder einer Eisen-Verbindung in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C.

25 Problematisch bei dieser Reaktion ist, dass sich bei der Umsetzung eine gummiartige, klebrige Masse bildet, die zu einer Belegung des Reaktors und der Reaktoreinbauten, wie Rührer, führt. Dies hat insbesondere bei der Durchführung in technischem Maßstab zur Folge, dass ein Wärmeaustausch und eine Durchmischung des Reaktionsgemisches kaum noch möglich ist, ein vollständiger Umsatz der Edukte nicht erzielt werden kann und zudem die Aufarbeitung des erhaltenen Produktgemisches außerordentlich erschwert wird.

30 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, dass die Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C und die Aufarbeitung des erhaltenen Produktgemisches auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise unter Vermeidung der genannten Nachteile ermöglicht.

35 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur

im Bereich von 0°C bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend

- 5 a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
- b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
- c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,

10 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addieren, durchführt, gefunden.

15 Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend

- 20 a) 0 bis weniger als 100 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
- b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
- c) 0 bis weniger als 100 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische
- d) 0 bis 100 Gew.-% mindestens eines N-Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere
- 25 e) 0 bis 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere

30 mit der Maßgabe, dass
der Gehalt an Verbindung d) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder
der Gehalt an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder
der Gehalt sowohl an Verbindung d), als auch an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt,

- 35 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b), c), d) und e) zu 100 % addieren,
durchführt,
gefunden.
- 40 Phenole, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen, sind allgemein bekannt und kommerziell verfügbar.

Die Herstellung einer der bevorzugten Ausgangsverbindungen 2,4-Dimethylphenol ist bekannt und die Verbindung kommerziell verfügbar.

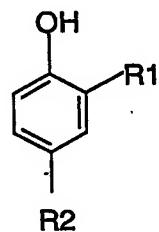
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol, das in einer o-

- 5 Stellung ein Wasserstoffatom aufweist, Phenol (Hydroxybenzol) einsetzen.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol, das in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweist, 2,3,5-Trimethylphenol einsetzen.

- 10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 2-Alkyl-Phenol, vorzugsweise ein C₁-C₄-Alkylphenol, wie 2-Methyl-phenol, 2-Ethyl-phenol, 2-n-Propyl-phenol, 2-i-Propyl-phenol, 2-n-Butyl-phenol, 2-t-Butyl-phenol, 2-i-Butyl-phenol, insbesondere 2-Methyl-phenol oder 2-t-Butyl-phenol, einsetzen.

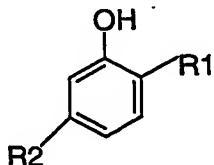
- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 2,4-Dialkyl-Phenol, vorzugsweise der Art



- 20 in der R1, R2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl oder i-Butyl bedeuten, wie 2,4-Dimethyl-phenol, 2-Methyl-4-ethyl-phenol, 2-Methyl-4-n-propyl-phenol, 2-Methyl-4-i-propyl-phenol, 2-Methyl-4-n-butyl-phenol, 2-Methyl-4-t-butyl-phenol, 2-Methyl-4-i-butyl-phenol, 2-Ethyl-4-methyl-phenol, 2,4-Diethyl-phenol, 2-Ethyl-4-n-propyl-phenol, 2-Ethyl-4-i-propyl-phenol, 2-Ethyl-4-n-butyl-phenol, 2-Ethyl-4-t-butyl-phenol, 2-Ethyl-4-i-butyl-phenol, 2-n-Propyl-4-methyl-phenol, 2-n-Propyl-4-ethyl-phenol, 2,4-Di-n-propyl-phenol, 2-n-Propyl-4-i-propyl-phenol, 2-n-Propyl-4-n-butyl-phenol, 2-n-Propyl-4-t-butyl-phenol, 2-n-Propyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Propyl-4-methyl-phenol, 2-i-Propyl-4-ethyl-phenol, 2-i-Propyl-4-n-propyl-phenol, 2,4-Di-i-propyl-phenol,
- 25 2-i-Propyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Propyl-4-t-butyl-phenol, 2-i-Propyl-4-i-butyl-phenol, 2-n-Butyl-4-methyl-phenol, 2-n-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-n-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-n-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2,4-Di-n-butyl-phenol, 2-n-Butyl-4-t-butyl-phenol, 2-n-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-t-Butyl-4-methyl-phenol, 2-t-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-t-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-t-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-t-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2,4-Di-t-Butyl-phenol, 2-t-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-methyl-phenol, 2-i-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-t-butyl-phenol,
- 30 2-i-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-t-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-n-Butyl-4-methyl-phenol, 2-n-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-n-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-n-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2,4-Di-n-butyl-phenol, 2-n-Butyl-4-t-butyl-phenol, 2-n-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-t-Butyl-4-methyl-phenol, 2-t-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-t-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-t-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-t-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2,4-Di-t-Butyl-phenol, 2-t-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-methyl-phenol, 2-i-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-t-butyl-phenol,
- 35 2-i-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-t-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-methyl-phenol, 2-i-Butyl-4-ethyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-i-propyl-phenol, 2-i-Butyl-4-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-4-t-butyl-phenol,

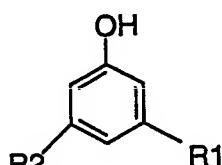
2,4-Di-i-butyl-phenol, insbesondere 2,4-Di-methyl-phenol oder 2,4-Di-t-butyl-phenol, insbesondere bevorzugt 2,4-Dimethyl-phenol, einsetzen.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 2,5-Dialkyl-
Phenol, vorzugsweise der Art



- 10 in der R1, R2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl
oder i-Butyl bedeuten, wie 2,5-Dimethyl-phenol, 2-Methyl-5-ethyl-phenol, 2-Methyl-5-n-
propyl-phenol, 2-Methyl-5-i-propyl-phenol, 2-Methyl-5-n-butyl-phenol, 2-Methyl-5-t-
butyl-phenol, 2-Methyl-5-i-butyl-phenol, 2-Ethyl-5-methyl-phenol, 2,5-Diethyl-phenol, 2-
Ethyl-5-n-propyl-phenol, 2-Ethyl-5-i-propyl-phenol, 2-Ethyl-5-n-butyl-phenol, 2-Ethyl-5-t-
butyl-phenol, 2-Ethyl-5-i-butyl-phenol, 2-n-Propyl-5-methyl-phenol, 2-n-Propyl-5-ethyl-
phenol, 2,5-Di-n-propyl-phenol, 2-n-Propyl-5-i-propyl-phenol, 2-n-Propyl-5-n-butyl-
phenol, 2-n-Propyl-5-t-butyl-phenol, 2-n-Propyl-5-i-butyl-phenol, 2-i-Propyl-5-methyl-
phenol, 2-i-Propyl-5-ethyl-phenol, 2-i-Propyl-5-n-propyl-phenol, 2,5-Di-i-propyl-phenol,
2-i-Propyl-5-n-butyl-phenol, 2-i-Propyl-5-t-butyl-phenol, 2-i-Propyl-5-i-butyl-phenol, 2-n-
Butyl-5-methyl-phenol, 2-n-Butyl-5-ethyl-phenol, 2-n-Butyl-5-n-propyl-phenol, 2-n-Butyl-
20 5-i-propyl-phenol, 2,5-Di-n-butyl-phenol, 2-n-Butyl-5-t-butyl-phenol, 2-n-Butyl-5-i-butyl-
phenol, 2-t-Butyl-5-methyl-phenol, 2-t-Butyl-5-ethyl-phenol, 2-t-Butyl-5-n-propyl-phenol,
2-t-Butyl-5-i-propyl-phenol, 2-t-Butyl-5-n-butyl-phenol, 2,5-Di-t-Butyl-phenol, 2-t-Butyl-5-
i-butyl-phenol, 2-i-Butyl-5-methyl-phenol, 2-i-Butyl-5-ethyl-phenol, 2-i-Butyl-5-n-propyl-
phenol, 2-i-Butyl-5-i-propyl-phenol, 2-i-Butyl-5-n-butyl-phenol, 2-i-Butyl-5-t-butyl-phenol,
25 2,5-Di-i-butyl-phenol, insbesondere 2-Isopropyl-5-methyl-phenol, einsetzen.

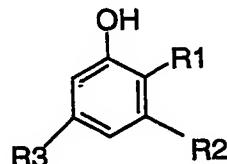
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 3,5-Dialkyl-
Phenol, vorzugsweise der Art



- 30 in der R1, R2 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl
oder i-Butyl bedeuten, wie 3,5-Dimethyl-phenol, 2-Methyl-5-ethyl-phenol, 3-Methyl-5-n-
propyl-phenol, 3-Methyl-5-i-propyl-phenol, 3-Methyl-5-n-butyl-phenol, 3-Methyl-5-t-
butyl-phenol, 3-Methyl-5-i-butyl-phenol, 3-Ethyl-5-methyl-phenol, 3,5-Diethyl-phenol, 3-Ethyl-5-n-
propyl-phenol, 3-Ethyl-5-i-propyl-phenol, 3-Ethyl-5-n-butyl-phenol, 3-Ethyl-5-t-butyl-phenol,
3-Ethyl-5-i-butyl-phenol, 3-n-Propyl-5-methyl-phenol, 3-n-Propyl-5-ethyl-phenol, 3-n-Propyl-5-n-
propyl-phenol, 3-n-Propyl-5-i-propyl-phenol, 3-n-Propyl-5-t-butyl-phenol, 3-i-Propyl-5-methyl-
phenol, 3-i-Propyl-5-ethyl-phenol, 3-i-Propyl-5-n-propyl-phenol, 3,5-Di-i-propyl-phenol,
3-i-Propyl-5-n-butyl-phenol, 3-i-Propyl-5-t-butyl-phenol, 3-i-Propyl-5-i-butyl-phenol, 3-n-
Butyl-5-methyl-phenol, 3-n-Butyl-5-ethyl-phenol, 3-n-Butyl-5-n-propyl-phenol, 3-n-Butyl-5-i-
propyl-phenol, 3-n-Butyl-5-t-butyl-phenol, 3-i-Butyl-5-methyl-phenol, 3-i-Butyl-5-ethyl-phenol,
3-i-Butyl-5-n-propyl-phenol, 3-i-Butyl-5-i-propyl-phenol, 3-i-Butyl-5-t-butyl-phenol,
35 3,5-Di-i-butyl-phenol, insbesondere 3-Isopropyl-5-methyl-phenol, einsetzen.

- butyl-phenol, 3-Methyl-5-i-butyl-phenol, 3-Ethyl-5-methyl-phenol, 3,5-Diethyl-phenol, 3-Ethyl-5-n-propyl-phenol, 3-Ethyl-5-i-propyl-phenol, 3-Ethyl-5-n-butyl-phenol, 3-Ethyl-5-t-butyl-phenol, 3-Ethyl-5-i-butyl-phenol, 3-n-Propyl-5-methyl-phenol, 3-n-Propyl-5-ethyl-phenol, 3,5-Di-n-propyl-phenol, 3-n-Propyl-5-i-propyl-phenol, 3-n-Propyl-5-n-butyl-phenol, 3-n-Propyl-5-t-butyl-phenol, 3-n-Propyl-5-i-butyl-phenol, 3-i-Propyl-5-methyl-phenol, 3-i-Propyl-5-ethyl-phenol, 3-i-Propyl-5-n-propyl-phenol, 3,5-Di-i-propyl-phenol, 3-i-Propyl-5-n-butyl-phenol, 3-i-Propyl-5-t-butyl-phenol, 3-i-Propyl-5-i-butyl-phenol, 3-n-Butyl-5-methyl-phenol, 3-n-Butyl-5-ethyl-phenol, 3-n-Butyl-5-n-propyl-phenol, 3-n-Butyl-5-i-propyl-phenol, 3,5-Di-n-butyl-phenol, 3-n-Butyl-5-t-butyl-phenol, 3-n-Butyl-5-i-butyl-phenol, 3-t-Butyl-5-methyl-phenol, 3-t-Butyl-5-ethyl-phenol, 3-t-Butyl-5-n-propyl-phenol, 3-t-Butyl-5-i-propyl-phenol, 3-t-Butyl-5-n-butyl-phenol, 3,5-Di-t-Butyl-phenol, 3-t-Butyl-5-i-butyl-phenol, 3-i-Butyl-5-methyl-phenol, 3-i-Butyl-5-ethyl-phenol, 3-i-Butyl-5-n-propyl-phenol, 3-i-Butyl-5-i-propyl-phenol, 3-i-Butyl-5-n-butyl-phenol, 3-i-Butyl-5-t-butyl-phenol, 3,5-Di-i-butyl-phenol, insbesondere 3,5-Di-methyl-phenol oder 3,5-Di-t-butyl-phenol,
5 einsetzen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Phenol ein 2,3,5-Trialkyl-Phenol, vorzugsweise der Art



20

in der R1, R2, R3 unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl oder i-Butyl bedeuten, insbesondere 2,3,5-Trimethylphenol, einsetzen.

25

Besonders bevorzugt kommt der Einsatz von 2,4-Dimethyl-phenol als Phenol in Betracht. Erfindungsgemäß wird als 2,2'-Dihydroxybiphenyl 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-Tetramethyl-biphenyl erhalten.

30

Es können ebenfalls Gemische von Phenolen, insbesondere der genannten Phenole eingesetzt werden.

Vorteilhaft kommt der Einsatz nur eines Phenols in Betracht.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft im Falle solcher Phenole, die bei der gewählten Umsetzungstemperatur flüssig vorliegen und deren durch Kuppelung entsprechend erhaltenes 2,2'-Dihydroxybiphenyl bei dieser Temperatur fest vorliegt.

Besonders bevorzugt kommt der Einsatz von 2,4-Dimethyl-phenol als Phenol in Betracht bei einer Umsetzung im Bereich von 20-50°C unter Erhalt von 2,2'-Dihydroxy-3,3',5,5'-Tetramethyl-biphenyl als 2,2'-Dihydroxybiphenyl.

- 5 Setzt man Phenole ein, die bei der gewählten Umsetzungstemperatur fest vorliegen, so hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Phenol in einem flüssigen Verdünnungsmittel, vorzugsweise einem organischen flüssigen Verdünnungsmittel, insbesondere Hexan, aufzulösen, zu der Mischung ein unlösliches Polymer, enthaltend
- 10 a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,
- 15 5 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addieren, zuzugeben, das flüssige Verdünnungsmittel zu entfernen, vorzugsweise durch Destillation, und das erhaltene Produkt zu der Reaktionsmischung zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls zu geben.
- 20 20 Setzt man Phenole ein, die bei der gewählten Umsetzungstemperatur fest vorliegen, so hat es sich weiterhin als vorteilhaft erwiesen, das Phenol in einem flüssigen Verdünnungsmittel, vorzugsweise einem organischen flüssigen Verdünnungsmittel, insbesondere Hexan, aufzulösen, zu der Mischung ein unlösliches Polymer, enthaltend
- 25 a) 0 bis weniger als 100 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
c) 0 bis weniger als 100 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische
d) 0 bis 100 Gew.-% mindestens eines Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere
e) 0 bis 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere
- 30 35 mit der Maßgabe, dass
der Gehalt an Verbindung d) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder
der Gehalt an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder
der Gehalt sowohl an Verbindung d), als auch an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt,

wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b), c), d) und e) zu 100 % addieren,
zuzugeben,
das flüssige Verdünnungsmittel zu entfernen, vorzugsweise durch Destillation, und das
5 erhaltene Produkt zu der Reaktionsmischung zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-
biphenyls zu geben.

Erfindungsgemäß führt man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 100°C durch. In einer vorteilhaften Ausführungsform kommen Temperaturen von
10 höchstens 50°C in Betracht. In einer vorteilhaften Ausführungsform kommen Temperaturen von mindestens 15°C in Betracht. Besonders bevorzugt führt man das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von 15°C bis 50°C durch.

Erfindungsgemäß führt man die Kupplungsreaktion mittels eines Peroxids durch.
15 Als Peroxid kommt ein organisches, vorzugsweise anorganisches Peroxid in Betracht, wobei ein Peroxid oder Gemische von Peroxiden eingesetzt werden können.

Als organisches Peroxid kann man vorteilhaft eine Verbindung der Formel Formel
(tert.-Butyl)-O-O-R mit R = H, tert.-Butyl oder deren Gemische, insbesondere Di-tert.-
20 butyl-peroxid, einsetzen.

Als anorganisches Peroxid kann vorzugsweise ein Persulfat-Anion eingesetzt werden, insbesondere in Form eines Salzes, welches in Wasser eine mindestens geringe Löslichkeit aufweist. Bevorzugte Persulfate sind solche, die als Kation ein Ammonium-,
25 Natrium-, Kalium-Kation oder deren Gemische enthalten. Demnach setzt man bevorzugt das Persulfat-Anion in Gegenwart eines Ammonium-, Natrium- oder Kalium-Kations ein.

Als anorganisches Peroxid kann Wasserstoffperoxid, insbesondere zusammen mit
30 Persulfat-Anion, eingesetzt werden, vorzugsweise in einer wässrigen Lösung, enthaltend zwischen 3 und 55 Gew.-% Wasserstoffperoxid.

Zur Erzielung eines hohen Umsatzes ist theoretisch die Zugabe von 0,5 mol für die
Kupplung reaktiven Peroxid-Einheiten pro mol Phenol erforderlich. Die Zugabe einer
35 Menge von 0,5 bis 1,2 mol, insbesondere 0,6 bis 0,8 mol, für die Kupplung reaktiven Peroxid-Einheiten pro mol Phenol hat sich als vorteilhaft erwiesen.

Verfahren zur Herstellung solcher Peroxide sind an sich bekannt und die Peroxide kommerziell verfügbar.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man die erfindungsgemäße Umsetzung in Gegenwart von als Katalysator geeigneten Mengen eines Metalls, vorzugsweise Eisen,

Cobalt, Kupfer, Mangan, Titan, Silber, Palladium, besonders bevorzugt Eisen, Kupfer, insbesondere Eisen, oder einer Verbindung eines solchen Metalls durchführen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einem Metall ein Metall oder ein Gemisch mehrerer Metalle und unter einer Verbindung eines solchen Metalls eine oder mehrere Verbindungen eines oder mehrerer Metalle verstanden.

Setzt man Eisen ein, so kann dies vorteilhaft in Form einer Eisen enthaltenden Legierung erfolgen, aus der in der Reaktionsmischung Eisen herausgelöst wird. Setzt man Eisen in Form einer Eisen-Verbindung ein, so kann das Eisen in 2- oder 3-wertiger Form vorliegen. Hierbei kann das Eisen als organische oder vorzugsweise anorganische Verbindung, insbesondere als Salz, beispielsweise als Sulfat oder Chlorid, eingesetzt werden.

Es ist möglich, dass das in Wasser lösliche Polymer mit dem Metall bzw. der Metallverbindung Komplexe bildet. Diese Komplexbildung kann die Kupplungsreaktion positiv beeinflussen.

Die Menge an eingesetztem Eisen ist an sich nicht kritisch. Vorzugsweise kann man 0,01 mol Eisen/mol Phenol bis 0,10 mol Eisen/mol Phenol, insbesondere 0,02 bis 0,05 mol Eisen/pro mol Phenol, einsetzen.

Erfindungsgemäß führt man die Umsetzung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend

a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,
wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addieren,
durch.

Dabei kann man als Vinylheterocyclus vorzugsweise mindestens ein N-Vinylactam oder mindestens ein N-Vinylamin oder deren Gemische einsetzen.

Als N-Vinylactam kommt vorteilhaft N-Vinylpyrrolidon (1-Vinyl-2-pyrrolidon), N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Gemische in Betracht. Es können auch substituierte N-Vinylactame verwendet werden, wie sie in der US 3 878 310, Spalten 3-4, beschrieben sind. Solche substituierten N-Vinylactame sind z.B. N-Vinyl-4,4-substituierte Derivate der folgenden Lactame: 3,3-Dimethyl-2-pyrrolidon, 4,4-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3,4-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3-Ethyl-2-pyrrolidon, 3,5-Dimethyl-2-pyrrolidon, 3-Phenyl-2-pyrrolidon, 4-Acryl-2-pyrrolidon, 5-Ethyl-2-pyrrolidon, 3-

- Methyl-2-pyrrolidon, 4-Methyl-2-pyrrolidon, 5-Methyl-2-pyrrolidon, 3,3,5-Trimethyl-2-pyrrolidon; 2-Piperidon, 5,5-Diethyl-2-piperidon, 5,6-Dimethyl-2-piperidon, 4-Ethyl-2-piperidon, 6-Ethyl-2-piperidon, 6-Ethyl-3-methyl-2-piperidon, 3-Methyl-2-piperidon, 4-Methyl-2-piperidon, 5-Methyl-2-piperidon, 6-methyl-2-piperidon; 2-piperidon, 5
- Caprolactam, 3,6-Dimethyl-2-caprolactam, 4,6-Dimethyl-2-caprolactam, 7,7-Diethyl-2-caprolactam, 3-Ethyl-2-caprolactam, 5-Ethyl-2-caprolactam, 6-Ethyl-2-caprolactam, 7-Ethyl-2-caprolactam, 4-Ethyl-6-methyl-2-caprolactam, 6-Ethyl-4-methyl-2-caprolactam, 3-Methyl-2-caprolactam, 4-Methyl-2-caprolactam, 5-Methyl-2-caprolactam, 6-Methyl-2-caprolactam; 2-Oxazinidinon (siehe US 2 905 669 und 3 097 087), 5-Ethyl-2-oxazinidinon, 5-Phenyl-2-oxazinidinon, 4,5-Dimethyl-2-oxazinidinon, 5,5-Dimethyl-2-oxazinidinon, 2,5-Diphenyl-2-oxazinidinon, 2-Phenyl-4-oxothiazolidon, 2,2'-Diphenyl-4-oxothiazolidon, 2,2'-Dimethyl-4-oxothiazolidon; 2-Oxazolidinon (siehe US 2 905 690 und 2 891 058), 5-Methyl-2-oxazolidinon, 4-Methyl-2-oxazolidinon, 5-Ethyl-2-oxazolidinon, 4,5-Dimethyl-2-oxazolidinon, 2-Phenyl-2-oxazolidinon, 5-Butyl-2-oxazolidinon, 5-Propyl-2-oxazolidinon, 4,5-Diethyl-2-oxazolidinon; die 3-Morpholinone (siehe US 2 987 509), z.B. 5-Methyl-3-morpholinon, 5-Ethyl-3-morpholinon, 3,5-Dimethyl-3-morpholinon; 2-Piperazinone (siehe J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1202); 3,3-Dimethyl-2-ketopiperazin, 3-Methyl-2-ketopiperazin; 4-Thiazolidon (siehe J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 578), 2-Methyl-4-thiazolidinon, 2-Phenyl-4-thiazolidinon, 2-Phenyl-4-thiazolidinon-dioxid; 2-Thiazolidon (siehe J. Chem. Soc. 1949, 2367), 3-Thiamorpholinon; 2-Pyrimidon (siehe z.B. J. Chem. Soc. 1959, 525); 2-Imidazolidone (siehe z.B. Ann. 1885, 232, 1222); N,N-Ethylen-thioharnstoffe (siehe z.B. J. Biol. Chem. 1946, 163, 761); 25 Tetrahydro-(2H, 1, 3)-oxazin-3-one, (siehe z.B. US 2 940 971), und andere Lactame.

Als N-Vinylamin kann man vorzugsweise Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol oder deren Gemische einsetzen.

- 30 Als difunktionelle Vernetzerkomponente eignen sich Verbindungen, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte, nichtkonjugierte Doppelbindungen im Molekül enthalten. Bevorzugte Vernetzer sind N-N'-Dialkylenharnstoffe, außerdem Alkylenbisacrylamide sowie Alkylenglycoldiacrylate oder -dimethacrylate. Ebenso geeignet sind Triallylamin, und die in der US 3 878 310 in Spalte 6 sowie der DE-A 42 37 439 auf Seite 4, genannten Vernetzer. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylenbisacryl-
- 35 amid, N,N'-Acryloylethylendiamin, N,N'-Divinylethylenharnstoff, N,N'-Divinyl-propylenharnstoff, die Alkylenglycoldiacrylate und -methacrylate, z.B. Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, höhermolekulare Polyethylenglycoldimethacrylate, 1,3- und 1,4-Butandioldiacrylate und -dimethacrylate, weiterhin divinylaromatische Verbindungen wie Divinylbenzol, Divinylethylbenzol, Divinylchlorbenzol, Divinyltoluol, Divinylnaphthalen, vinylbenzol, Divinylethylbenzol, Divinylchlorbenzol, Divinyltoluol, Divinylnaphthalen, etc. Andere geeignete Vernetzer sind z.B. Vinylacrylat, Allyl(meth)acrylat, p-Iso-

- 5 propenylstyrol, Trivinylmeseat, Diallylmaleat, Divinylether, Divinyldioxan, 1,3- und
1,4-Divinyloxybutan, Trivinylcitrat, Divinyl-o-phenylendiacetate, Vinylallylether,
Diethylenglycoldiallylether, Trivinylglycerylether, Divinylglycerylether, Pentaerythrit-
triallylether, Tetravinylpentaerythritylether, h-Exahydro-1,3,5-triacryl-s-triazin, Ethy-
liden-bis-3-(N-vinylpyrrolidon), N,N'-Divinylimidazolyl-(2,2')-butan, 1,1'-Bis(3,3'-
vinylbenzimidazolith-2-on)-1,4-butan, sowie Dimere des Vinylpyrrolidons (siehe US
3 252 995). Dabei steht die Schreibweise „...(meth)acrylat“ kurz für ...acrylat oder
...methacrylat. Natürlich kann man auch Mischungen mehrerer Vernetzer verwenden.
- 10 10 Die difunktionelle Vernetzerkomponente kann auch in situ bei der Herstellung von Pop-
cornpolymeren hergestellt werden, wie dies in der US 5 286 826 beschrieben ist.
- 15 15 Als einfach ungesättigtes Styrolderivat eignen sich beispielsweise α -Methylstyrol, p-
Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol, 1,1-Diphenylethylen oder
Mischungen davon.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man ein in Wasser unlösliches
Polymer, enthaltend
- 20 20 a) 0,1 bis 99,9 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon als Vinylheterocyclus
b) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente
c) 0 bis 99,8 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats
oder deren Gemische,
wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b) und c) zu 100 % addie-
ren,
einsetzen.
- 30 30 Solche Polymere und deren Herstellung sind an sich bekannt, beispielsweise aus DE-
A-199 20 944, EP-A-0177812, EP-A-0088964, EP-A-0351363, WO 02/32544, EP-A-
1219349, EP-A-1234608, PCT-Anmeldung Nr. PCT/EP03/03439, EP-Anmeldung Nr.
02027072.4.
- 35 35 Bevorzugt geeignete Polymere sind kommerziell verfügbar, beispielsweise unter der
Marke Divergan® RS, Divergan® F, Divergan® EF oder Divergan® HM von BASF Akti-
engesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, Deutschland.
- In einer weiteren Ausführungsform führt man die Umsetzung in Gegenwart eines in
Wasser unlöslichen Polymers, enthaltend
- 40 40 a) 0 bis weniger als 100 Gew.-% mindestens eines Vinylheterocyclus
b) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer difunktionellen Vernetzerkomponente

- c) 0 bis weniger als 100 Gew.-% Styrol oder mindestens eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische,
- d) 0 bis 100 Gew.-% mindestens eines Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe
5 erhalten Monomere,
- e) 0 bis 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere mit der Maßgabe, dass
10 der Gehalt an Verbindung d) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder der Gehalt an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt oder der Gehalt sowohl an Verbindung d), als auch an Verbindung e) mehr als 0 Gew.-% beträgt,
15 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten a), b), c), d) und e) zu 100 % addieren, durch.

Dabei kann man als Vinylheterocyclus vorzugsweise mindestens ein N-Vinylactam oder mindestens ein N-Vinylamidin oder deren Gemische einsetzen.

20

Als N-Vinylactam kommt vorteilhaft N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam oder deren Gemische in Betracht.

25

Die N-Vinylamidine erhältlich sind durch partielle oder vollständige Hydrolyse von Polymeren, die N-Vinylcarbonsäureamide, beispielsweise N-Vinylformamid oder dessen Derivate, enthalten, und anschließende Reaktion mit Carbonyl-Gruppen enthaltenden Verbindungen: die partiell hydrolysierten Polymere können intra- und intermolekular Amidine bilden durch Reaktion einer Polymer-gebundenen Amingruppe mit einer Carbonylgruppe (einer Formamidgruppe) aus dem Polymer. Durch die Hydrolyse und anschließende Reaktion entstehen cyclische Amidine. Acyclische Amidine können auch hergestellt werden durch Reaktion von Aminen in partiell oder vollständig hydrolysierten Polymeren aus N-Vinylcarbonsäureamiden, mit monomeren, oligomeren oder polymeren Aldehyden, Ketonen oder Ameisensäure bzw. deren Derivaten. Acyclische Amidine sind auch durch Reaktion von nicht oder nur partiell hydrolysierten Polymeren 30 aus N-Vinylcarbonsäureamiden mit monomeren, oligomeren oder polymeren Aminen, Diaminen, Triaminen etc. erhältlich.

35

Als N-Vinylamidin kann man vorzugsweise N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol oder deren Gemische einsetzen.

40

In einer weiteren Ausführungsform setzt man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend

- 5 d) 100 Gew.-% mindestens eines N-Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere der Formel $H_2C=CR^2NR^3C(O)R^1$, wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_{1-20} -Alkyl, -Aryl oder -Alkylaryl bedeuten,
ein.

Als N-Vinylamid kann man vorteilhaft ein N-Vinylamid einer Carbonsäure mit einem bis vier Kohlenstoffatomen einsetzen, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder Isobuttersäure, vorzugsweise Ameisensäure, oder eine Mischung solcher Vinylamide einsetzen. Als Amidkomponente in einem solchen Vinylamid kann man olefinische Amine, in denen mehrere oder vorzugsweise einer der beiden Kohlenstoffe der olefinischen Doppelbindung mehrere, vorzugsweise eine Amingruppe tragen einsetzen. Das Olefin kann vorteilhaft zwei bis sechs Kohlenstoffatome, insbesondere zwei Kohlenstoffatome, tragen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt als Amidkomponente Vinylamin in Betracht.

20 Bevorzugt setzt man als N-Vinylamid N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-methylformamid, acyclische Amidine oder deren Gemische ein. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform kann man als N-Vinylamid N-Vinylformamid einsetzen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man die Amidgruppe des Vinylamids teilweise oder vollständig vor, vorzugsweise nach der Herstellung des Polymers, hydrolysieren unter Erhalt eines Polymers mit an die Polymerhauptkette gebundenen Amingruppen.

30 Setzt man als Vinylamid N-Vinylformamid ein, so kann vorteilhaft Polyvinylamin erhalten werden. Als Komponente d) kann man demnach Polyvinylamin einsetzen. Es ist nicht durch Polymerisation des (instabilen) Vinylamins erhältlich, sondern wie vorstehend beschrieben durch Polymerisation von N-Vinylformamid und anschließende Hydrolyse des entstandenen Poly-N-vinylformamids.

35 Solche Polymere und deren Herstellung sind an sich bekannt. Die Hydrolyse kann unter sauren oder basischen Bedingungen durchgeführt werden. Weitere Einzelheiten zur Hydrolyse und den dadurch erhältlichen Verbindungen sind der EP-A 71 050 zu entnehmen, auf die ausdrücklich verwiesen wird.

40 In einer weiteren Ausführungsform setzt man ein in Wasser unlösliches Polymer, enthaltend
e) 100 Gew.-% mindestens einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe

oder Estergruppe erhaltene Monomere ein.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter einer Vinylcarbonsäure eine organische Säure verstanden, bei der eine oder mehrere Carbonsäuregruppen mit einem oder mehreren Kohlenstoffatomen einer olefinischen Doppelbindung verknüpft ist oder sind.

Als mindestens eine Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere kommen vorteilhaft Vinylcarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen in Betracht, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure.

Erfindungsgemäß können die Carbonsäuregruppen teilweise oder vollständig derivatisiert vorliegen, vorzugsweise in Form der Estergruppe, Amidgruppe oder als Salz.

Als Ester kommen vorteilhaft die Ester mit einem aliphatischen Alkohol, vorzugsweise mit einem aliphatischen Alkohol mit einem bis vier Kohlenstoffatomen in Betracht, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, t-Butanol, insbesondere Ethanol.

In der Amidgruppe kann der Amid-Stickstoff substituiert, beispielsweise durch einen oder zwei aliphatische Gruppen, oder vorzugsweise unsubstituiert sein.

Weiterhin können die Carbonsäuregruppen teilweise oder vollständig als Salz vorliegen, insbesondere als Alkali- oder Erdalkalisalz, vorzugsweise als Natrium-, Kalium, Magnesium oder Calcium-Salz.

Besonders bevorzugte Vinylcarbonsäuren oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltene Monomere sind Acrylsäure, Acrylamid, Acrylsäure-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Alkaliacrylat, Erdalkaliacrylat, Methacrylsäure, Methacrylamid, N-Isopropylmethacrylamid, Methacrylsäure-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Alkalimethacrylat, Erdalkalimethacrylat, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleimid, Maleinsäure-mono-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Maleinsäure-di-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Monoalkalimaleat, Dialkalimaleat, Fumarsäure, Fumäuremonoamid, Fumarsäurediamid, Fumarsäure-mono-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Fumarsäure-di-(C₁-C₄-alkyl)-ester, Monoalkalifumat, Dialkalifumat oder deren Gemische.

Solche Polymere und deren Herstellung sind an sich bekannt.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform führt man die erfindungsgemäße Herstellung der 2,2'-Dihydroxy-biphenyle in Gegenwart einer Polymermischung (Polymerblend) durch, die

- 5 a) ein thermoplastisches Polymer und
 b) in Wasser unlösliche Polymere, bevorzugt solche aus Vinylheterocyclen oder N-Vinylamiden, wobei die N-Vinylamid-Polymere teilweise oder vollständig zu Aminen hydrolysiert sein können, enthält

10 Bevorzugt enthält die Polymermischung

- a) 1 bis 99, bevorzugt 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymers, und

15 b) 1 bis 99, bevorzugt 1 bis 95 Gew.-% eines Polymers, ausgewählt aus Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly-N-vinylformamid und Polyaminen.

Die Polyamine können durch teilweise oder vollständige Hydrolyse der Amide, z.B. von Poly-N-vinylformamid, erhalten werden, wie oben bereits beschrieben.

20 Unter thermoplastischen Polymeren sollen amorphe unvernetzte und teilkristalline unvernetzte Polymere verstanden werden. Sie sind schmelzbar und können durch Extrusion, Spritzguss oder im Spinnverfahren verarbeitet werden. In organischen Lösungsmitteln sind sie oft löslich. Sie enthalten sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche.

25 Die Makromolekülketten gehen dabei durch mehrere Bereiche und stellen so den Zusammenhalt des Polymers her (siehe z.B. A. Echte, Handbuch der Technischen Polymerchemie, 1. Aufl., 1993, VCH, Weinheim). Geeignete thermoplastische Polymere sind beispielsweise Homo- und Copolymeren des Styrols, Polyolefine, Vinylpolymere, Polyamide, Polyester, Polyacetate, Polycarbonate oder auch Polyurethane

30 und Isomere. Gut geeignet sind z.B. teilkristalline Thermoplaste wie Polyethylen, Polyoxymethylen oder Polypropylen, oder amorphe Thermoplasten wie Polyvinylchlorid oder Polymethacrylat.

Besonders bevorzugte thermoplastische Polymere sind die Homo- und Copolymeren des Styrols bzw. anderer vinylaromatischer Verbindungen. Solche Polymere werden nachfolgend zusammenfassend als Styrolpolymere bezeichnet. Sie können mit organischen Resten wie Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Cycloalkyl oder Alkoxy substituiert sein, und/oder funktionelle Gruppen enthalten, z.B. basische Gruppen wie Amingruppen, saure Gruppen wie Sulfonsäuregruppen, sowie deren Konjugate wie Ammonium-, Sulfonat- oder Carboxylatgruppen. Dabei können sich die funktionellen Gruppen am aromatischen Styrolring und/oder an den Resten befinden.

Die Styrolpolymere umfassen Homopolystyrol, Copolymeren des Styrols mit Comonomeren wie Acrylnitril, α -Methylstyrol, Malerinsäureanhydrid, Methylmethacrylat und sonstigen üblichen Comonomeren, sowie kautschukhaltige (schlagzäh modifizierte) Styrolpolymere. Solche kautschukhaltigen Styrolpolymere sind z. B. HIPS (high impact polystyrene, mit Butadienkautschuk modifiziertes Polystyrol), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer) oder ASA (Acrylnitril-Styrol-Acrylsäureester-Polymer).

Die Styrolpolymere können übliche vernetzende Monomere enthalten, üblicherweise in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%. Solche Vernetzer wurden weiter oben bereits genannt.

10 Weiterhin sind als Vernetzer die Divinylester von Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure und Adipinsäure, die Diallylether und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie des Ethylenglycols und des Butan-1,4-diols, die Diester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit diesen bifunktionellen Alkoholen, Triallylcyanurat, Dihydrodicyclopentadienylacrylat, sowie die Allylester der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, geeignet.

15 Die Polymere aus Vinylheterocyclen oder N-Vinylamiden umfassen neben den Homopolymeren auch Copolymeren aus Vinylheterocyclus und Comonomer, bzw. aus N-Vinylamid und Comonomer. Insbesondere umfasst Poly-N-vinylpyrrolidon Homo- und Copolymeren des N-Vinylpyrrolidons, und Poly-N-vinylformamid umfasst Homo- und 20 Copolymeren des N-Vinylformamids. Geeignete Comonomere wurden bereits genannt.

In weiteren, bevorzugten Ausführungsformen führt man die erfindungsgemäße Herstellung der 2,2'-Dihydroxy-biphenyle in Gegenwart von Polymermischungen (Polymerblends) durch, die nachfolgend beschrieben werden,

25 In einer bevorzugten Ausführungsform führt man die Herstellung der erfindungsgemäß Ben Biphenyle in Gegenwart einer Polymermischung durch, die

- 30 i) 5 bis 95, bevorzugt 20 bis 95 und besonders bevorzugt 50 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers, und
ii) 5 bis 95, bevorzugt 5 bis 80 und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons,

35 enthält.
In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform führt man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durch, die

- 40 i) 5 bis 95, bevorzugt 20 bis 95 und besonders bevorzugt 50 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers, und

- iii) 5 bis 95, bevorzugt 5 bis 80 und besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polyamins,

5 enthält.

In einer weiteren Ausführungsform stellt man die erfindungsgemäßen Biphenyle her in Gegenwart einer Polymermischung, die Styrolpolymer, Poly-N-vinylpyrrolidon und Poly-N-vinylformamid (oder ein durch Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen 10 Polyamin), enthält.

Besonders bevorzugt führt man die Herstellung in Gegenwart einer Polymermischung durch, die

- 15 i) 2 bis 95, bevorzugt 20 bis 95 Gew.-% mindestens eines Styrolpolymers,
ii) 2 bis 95, bevorzugt 3 bis 77 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons, und

- iii) 2 bis 95, bevorzugt 3 bis 77 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polyamins,
20 wobei sich die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten i), ii) und iii) zu 100 % addieren.
enthält.

25 In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform führt man die erfindungsgemäße Herstellung der 2,2'-Dihydroxy-biphenyle in Gegenwart einer Polymermischung (Polymerblend) durch, die ii) ein vernetztes oder unvernetztes Poly-N-vinylpyrrolidon, und iii) ein Poly-N-vinylformamid, oder das daraus durch teilweise oder vollständige Hydrolyse 30 erhaltene Polyamin, enthält.

30 Besonders bevorzugt enthält eine solche Polymermischung,

- ii) 5 bis 95 Gew.-% eines vernetzten oder unvernetzten Poly-N-vinylpyrrolidons, und
iii) 5 bis 95 Gew.-% eines Poly-N-vinylformamids oder eines durch teilweise oder vollständige Hydrolyse des Poly-N-vinylformamids erhaltenen Polyamins.

Es versteht sich, dass sich bei allen genannten Mischungen die Gew.-%-Angaben der Einzelkomponenten, beispielsweise a), b), c), d), e), α), β), i), ii) oder iii), jeweils zu 40 100 % addieren.

Die genannten Polymermischungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, beispielsweise durch Extrusion oder andere übliche Mischverfahren.

Die erfindungsgemäße Kupplung der Phenolmoleküle kann man im wesentlichen nach an sich bekannten Verfahren durchführen, beispielsweise wie in US 6,077,979 beschrieben. Dabei kann man das in Wasser unlösliche Polymere vor, während oder

- 5 nach der Kupplungsreaktion zu der Reaktionsmischung zugeben, wobei eine Zugabe vor der Umsetzung bevorzugt ist.

Die Menge an Phenol, bezogen auf Polymer, kann in Abhängigkeit von der Durchführung der Kupplungsreaktion in unterschiedlichen Bereichen optimal gewählt werden.

- 10 Gibt man das umzusetzende Phenol vor der Kupplungsreaktion vollständig zu, so hat sich eine Menge an Phenol, bezogen auf 1 g Polymer, im Bereich von 10 bis 100 mmol als vorteilhaft herausgestellt. Gibt man das Phenol während der Kupplungsreaktion allmählich zu der Reaktionsmischung, so hat sich eine Menge an Phenol, bezogen auf 1 g Polymer, im Bereich von 50 bis 150 mmol als vorteilhaft erwiesen.

15

Nach der erfindungsgemäßen Umsetzung kann das Produkt von der Reaktionsmischung nach an sich bekannten Verfahren, wie durch Filtration oder Extraktion, abgetrennt werden.

- 20 So kann beispielsweise die Reaktionsmischung filtriert werden unter Erhalt eines Filters und eines Filterkuchens. Aus dem Filterkuchen kann dann das Produkt vorteilhaft durch Extraktion, vorzugsweise mit einem aliphatischen, insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Benzol, o.Xylol, m-Xylol, p-Xylol, insbesondere Toluol, abgetrennt werden. Aus der erhaltenen Lösung kann dann das Produkt erhalten werden, beispielsweise durch Kristallisation oder Abdestillieren des Extraktionsmittels.

Weiterhin kann das Produkt aus der Reaktionsmischung extrahiert werden, vorzugsweise mit einem aliphatischen, insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoff, wie Benzol, o.Xylol, m-Xylol, p-Xylol, insbesondere Toluol. Aus der erhaltenen Lösung

- 30 kann dann das Produkt erhalten werden, beispielsweise durch Kristallisation oder Abdestillieren des Extraktionsmittels.

Beispiele

- 35 Beispiele 1-5

In einem 250 ml Kolben, der ein Thermometer trug und mit einem Teflonblattrührer ausgestattet war (350 Umdrehungen/Min), wurden 0,7 g (2,5 mmol) FeSO₄.7H₂O in 75 ml Wasser vorgelegt und 1,3 g Divergan® RS (Fa. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein, Deutschland) zugegeben. Die Suspension wurde auf eine Temperatur gemäß Tabelle 1 aufgeheizt. Anschließend wurden 6,1 g (50 mmol) 2,4-Dimethylphenol zudosiert. Die Suspension bestand aus Flocken und ließ sich gut rühren.

Dann wurde ein bestimmtes Volumen (siehe Tabelle 1) von einer 19 Gew. % wässrige Natriumpersulfat Lösung (1 mol Äquivalent/ 180min) mittels einer Pumpe (Metrohm-Dosimat 665) innerhalb der in Tabelle 1 genannten Zeit zudosiert. Nach Zulaufende

- 5 wurde die Mischung noch 4 Std. gerührt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 199 ml Toluol zugegeben. Die dreiphasige Suspension wurde über eine Nutsche filtriert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und eingeengt. Der Rückstand wurde mittels Gas-Chromatographie analysiert und Umsatz, Selektivität und Ausbeute mittels eines Standards bestimmt (siehe Tabelle 1).

10

Vergleichsbeispiel (gemäß US 6077979)

In einem 1000 ml Kolben, der ein Thermometer trug und mit einem Teflonblattrührer ausgestattet war (350 Umdrehungen/Min), wurden 4,18 g (15 mmol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 15 450 ml Wasser vorgelegt. Anschließend wurden 36,8 g (300 mmol) 2,4-Dimethylphenol zudosiert.

Zu der zweiphasigen Mischung wurde eine wässrige Natriumpersulfat Lösung (71,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 300 ml Wasser) mittels einer Pumpe (Metrohm-Dosimat 665) innerhalb von 20 300 min. bei Raumtemperatur zudosiert.

Nach einiger Zeit entstand ein schmieriger Feststoff, der teilweise an der Reaktorwand und dem Rührer klebte und eine effektive Durchmischung des Reaktionsgemisches nicht ermöglichte. Nach Zulaufende wurde die Mischung noch 3 Tage gerührt. Innerhalb dieser Zeit wurde der schmierige Niederschlag hart.

Tabelle 1

Bsp.	Zulaufzeit [min]	Peroxid/Phenol [mol/mol]	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
1	180	1,0	60	100	53	53
2	180	1,0	40	94	75	71
3	90	0,5	60	91	74	67
4	90	0,5	50	90	77	69
5	90	0,5	40	89	77	69

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung eines 2,2'-Dihydroxy-biphenyls durch oxidative Kupplung von zwei Phenolmolekülen, die in einer o-Stellung ein Wasserstoffatom aufweisen,

- 5 mittels eines Peroxids in Gegenwart von Wasser bei 0°C bis 100°C, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Polymeren, enthaltend

a) 0 bis weniger als 100 Gew.-% eines Vinylheterocyclus

10 b) 0 bis 10 Gew.-% einer difunktionellen Vernetzerkomponente

c) 0 bis weniger als 100 Gew.-% Styrol oder eines einfach ungesättigten Styrolderivats oder deren Gemische

d) 0 bis 100 Gew.-% eines N-Vinylamids einer aliphatischen Carbonsäure, oder der durch Hydrolyse der genannten Amidgruppe erhaltene Monomere

15 e) 0 bis 100 Gew.-% einer Vinylcarbonsäure oder deren Ester, Amide oder Salze oder der durch Hydrolyse der genannten Amidgruppe oder Estergruppe erhaltenen Monomere

mit der Maßgabe, dass der Gehalt an Verbindung d), oder e), oder d) und e), mehr als

20 0 Gew.-% beträgt,

durchführt.